

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019518

International filing date: 27 December 2004 (27.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-002904  
Filing date: 08 January 2004 (08.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

28.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 4 年   1 月   8 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 4 - 0 0 2 9 0 4  
Application Number:  
[ST. 10/C] :      [ J P 2 0 0 4 - 0 0 2 9 0 4 ]

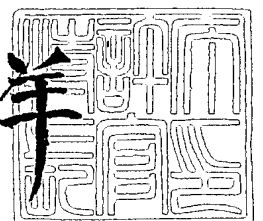
出      願      人      石 川 島 播 磨 重 工 業 株 式 会 社  
Applicant(s):



2 0 0 5 年   2 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 03P00808  
【提出日】 平成16年 1月 8日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C04B 35/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 石川島播磨重工業株式会  
社内  
    【氏名】 中村 武志  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000099  
    【氏名又は名称】 石川島播磨重工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100064908  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 志賀 正武  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100089037  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 渡邊 隆  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 008707  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9001603

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

所定の繊維からなる繊維織物と、該繊維織物に対して付着形成されるマトリックス相とを備える複合材料であって、

前記繊維織物は、主要構成繊維と、当該主要構成繊維が高温雰囲気中に晒された場合における特性を補完する補助繊維とを含むことを特徴とする複合材料。

**【請求項 2】**

前記補助繊維は、前記繊維織物と前記マトリックス相との熱伸び差に起因して前記マトリックス相にかかる残留応力が前記マトリックス相の被破壊応力以下となるような割合で前記繊維織物に含まれることを特徴とする請求項 1 記載の複合材料。

**【請求項 3】**

前記補助繊維は、前記繊維織物と前記マトリックス相との熱伸び差に起因して前記マトリックス相にかかる使用時の応力が前記マトリックス相の被破壊応力以下になるような割合で前記繊維織物に含まれることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の複合材料。

**【請求項 4】**

前記主要構成繊維は、炭化珪素、炭素、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、YAG 及び耐熱金属のいずれかによって形成されていることを特徴とする請求項 1～3 いずれかに記載の複合材料。

**【請求項 5】**

前記補助繊維は、前記主要構成繊維と異なる組成を有し、炭化珪素、炭素、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、YAG 及び耐熱金属のいずれかによって形成されていることを特徴とする請求項 1～4 いずれかに記載の複合材料。

**【請求項 6】**

前記繊維織物が前記補助繊維を複数種類含むことを特徴とする請求項 1～5 いずれかに記載の複合材料。

**【請求項 7】**

前記マトリックス相は、炭化珪素、炭素、炭化ジルコニウム、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、YAG 及び耐熱金属のいずれかによって形成されていることを特徴とする請求項 1～6 いずれかに記載の複合材料。

**【請求項 8】**

前記マトリックス相を複数種類備えることを特徴とする請求項 1～7 いずれかに記載の複合材料。

**【請求項 9】**

前記主要構成繊維が炭化珪素によって形成され、前記補助繊維が炭素によって形成され、前記マトリックス相が炭化珪素によって形成されている場合に、前記補助繊維の前記主要構成繊維に対する混合割合は、90%未満であることを特徴とする請求項 1～8 いずれかに記載の複合材料。

**【請求項 10】**

前記補助繊維が前記繊維織物に対して所定の密度分布で含まれていることを特徴とする請求項 1～9 いずれかに記載の複合材料。

**【請求項 11】**

前記補助繊維の前記繊維織物に対する密度分布が板厚方向に徐々に変化されることを特徴とする請求項 10 記載の複合材料。

**【請求項 12】**

所定の繊維からなる繊維織物と、該繊維織物に対して付着形成されるマトリックス相とを備える複合材料の製造方法であって、

主要構成繊維と、当該主要構成繊維が高温雰囲気中に晒された場合における特性を補完する補助繊維とを含む繊維織物を形成する工程と、

前記繊維織物に対して前記マトリックス相を付着形成する工程とを有することを特徴とする複合材料の製造方法。

**【請求項 13】**

前記マトリックス相の少なくとも一部は、C V I 法によって形成されることを特徴とする請求項 12 記載の複合材料の製造方法。

**【請求項 14】**

前記マトリックス相の少なくとも一部は、P I P 法によって形成されることを特徴とする請求項 12 記載の複合材料の製造方法。

**【請求項 15】**

前記マトリックス相の少なくとも一部は、スラリー法によって形成されることを特徴とする請求項 12 記載の複合材料の製造方法。

**【請求項 16】**

前記マトリックス相の少なくとも一部は、反応焼結法によって形成されることを特徴とする請求項 12 記載の複合材料の製造方法。

**【請求項 17】**

前記主要構成繊維の束と前記補助繊維の束とを合わせて合糸した後、前記繊維織物を形成することを特徴とする請求項 12 ～ 16 いずれかに記載の複合材料の製造方法。

**【請求項 18】**

前記主要構成繊維と前記補助繊維とを繊維同士で分散・混合させて合糸した後、前記繊維織物を形成することを特徴とする請求項 12 ～ 16 いずれかに記載の複合材料の製造方法。

**【請求項 19】**

前記主要構成繊維の束と前記補助繊維の束とを所定の割合になるように配置し、前記繊維織物を形成することを特徴とする請求項 12 ～ 16 いずれかに記載の複合材料の製造方法。

**【請求項 20】**

前記主要構成繊維の束と前記補助繊維の束とを所定の太さになるように分糸し、前記繊維織物を形成することを特徴とする 12 ～ 19 いずれかに記載の複合材料の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合材料及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合材料及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から、炭化珪素からなる繊維織物に炭化珪素からなるマトリックス相を付着形成したセラミックス基複合材料（複合材料）が知られている。そして、このようなセラミックス基複合材料（以下、SiC/SiCと称する）は、軽量でかつ耐熱性が高いため、ロケットの噴射ノズル等の形成材料として用いられている。このSiC/SiCにおけるマトリックス相は、特開2000-219576号公報に開示されているように、加熱された繊維織物の表面にCVI（Chemical Vapor Infiltration）処理とPIP（Polymer Infiltration and Pyrolysis）処理との組み合わせによって形成されている。

【特許文献1】 特開2000-219576号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、炭化珪素は高い耐熱性を有しているものの、高温雰囲気において、その強度が低下するという特性を有している。したがって、炭化珪素からなる繊維織物と炭化珪素からなるマトリックス相とを有するSiC/SiCも高温雰囲気においては、強度が低下する。具体的には、SiC/SiCは、約1400℃の温度雰囲気において、その強度が室温雰囲気と比較して約半分程度にまで低下する。このため、SiC/SiCは、常に高温雰囲気に晒される状態においては、強度が十分でないという問題を有している。このような問題を解決するための方法としては、炭化珪素繊維中の酸素等の不純物を除去する方法がある。この方法によれば、炭化珪素の高温雰囲気における強度低下を抑止することができるが、このように炭化珪素繊維中の酸素等の不純物を除去した場合には、炭化珪素繊維が脆くなり、織物形成時に切れやすくなるという問題が生じる。また、これに加え、炭化珪素繊維中の酸素等の不純物を除去する処理は、高い処理コストがかかる。

【0004】

また、炭化珪素と比較して、高温雰囲気における強度低下が少なく、また低コストである炭素からなる繊維を炭化珪素繊維の代わりに用いたセラミックス基複合材料（以下、C/SiCと称する）もある。このようなC/SiCは、SiC/SiCと比較して高温雰囲気における強度が高いが、炭素繊維と炭化珪素からなるマトリックス相との熱伸びに差があるため、熱サイクルのある環境においては、マトリックス相（特に、CVI法によって形成された密度の高い相）に高い残留応力がかかりマトリックス相が割れてしまう可能性がある。また、上述のように、マトリックス相は、1000℃程度の高温で繊維織物の表面に付着形成されるため、マトリックス相の形成後、冷却された際にもマトリックス相に高い残留応力がかかり、マトリックス相が割れてしまう問題がある。

【0005】

本発明は、上述する問題点に鑑みてなされたもので、高温雰囲気における特性を補完し、かつマトリックス相の破壊を防止することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明の複合材料に係る第1の手段として、所定の繊維からなる繊維織物と、該繊維織物に対して付着形成されるマトリックス相とを備える複合材料であって、上記繊維織物は、炭化珪素繊維と、当該炭化珪素繊維が高温雰囲気に晒された場合における強度低下を補完する補助繊維とを含むという構成を採用する。

【0007】

複合材料に係る第2の手段として、上記第1の手段において、上記補助繊維は、上記織

維織物と上記マトリックス相との熱伸び差に起因して上記マトリックス相にかかる残留応力が上記マトリックス相の被破壊応力以下となるような割合で上記繊維織物に含まれるという構成を採用する。

【0008】

複合材料に係る第3の手段として、上記第1または第2の手段において、上記補助繊維は、上記繊維織物と上記マトリックス相との熱伸び差に起因して上記マトリックス相にかかる使用時の応力が上記マトリックス相の被破壊応力以下になるような割合で上記繊維織物に含まれるという構成を採用する。

【0009】

複合材料に係る第4の手段として、上記第1～第3いずれかの手段において、上記主要構成繊維は、炭化珪素、炭素、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、YAG及び耐熱金属のいずれかによって形成されているという構成を採用する。

【0010】

複合材料に係る第5の手段として、上記第1～第4いずれかの手段において、上記補助繊維は、上記主要構成繊維と異なる組成を有し、炭化珪素、炭素、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、YAG及び耐熱金属のいずれかによって形成されているという構成を採用する。

【0011】

複合材料に係る第6の手段として、上記第1～第5いずれかの手段において、上記繊維織物が上記補助繊維を複数種類含むという構成を採用する。

【0012】

複合材料に係る第7の手段として、上記第1～第6いずれかの手段において、上記マトリックス相は、炭化珪素、炭素、炭化ジルコニウム、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、YAG及び耐熱金属のいずれかによって形成されているという構成を採用する。

【0013】

複合材料に係る第8の手段として、上記第1～第7いずれかに記載の手段において、上記マトリックス相を複数種類備えるという構成を採用する。

【0014】

複合材料に係る第9の手段として、上記第1～第8いずれかに記載の手段において、上記主要構成繊維が炭化珪素によって形成され、上記補助繊維が炭素によって形成され、上記マトリックス相が炭化珪素によって形成されている場合に、上記補助繊維の上記主要構成繊維に対する混合割合は、90%未満であるという構成を採用する。

【0015】

複合材料に係る第10の手段として、上記第1～第9いずれかに記載の手段において、上記補助繊維が上記繊維織物に対して所定の密度分布で含まれているという構成を採用する。

【0016】

複合材料に係る第11の手段として、上記第10の手段において、上記補助繊維の上記繊維織物に対する密度分布が板厚方向に徐々に変化されるという構成を採用する。

【0017】

複合材料の製造方法に係る第1の手段として、所定の繊維からなる繊維織物と、該繊維織物に対して付着形成されるマトリックス相とを備える複合材料の製造方法であって、主要構成繊維と、当該主要構成繊維が高温雰囲気中に晒された場合における特性を補完する補助繊維とを含む繊維織物を形成する工程と、上記繊維織物に対して上記マトリックス相を付着形成する工程とを有する。

【0018】

複合材料の製造方法に係る第2の手段として、上記第1の手段において、上記マトリックス相の少なくとも一部は、CVI法によって形成されるという構成を採用する。

複合材料の製造方法に係る第3の手段として、上記第1の手段において、上記マトリッ

クス相の少なくとも一部は、PIP法によって形成されるという構成を採用する。

【0019】

複合材料の製造方法に係る第4の手段として、上記第1の手段において、上記マトリックス相の少なくとも一部は、スラリー法によって形成されるという構成を採用する。

【0020】

複合材料の製造方法に係る第5の手段として、上記第1の手段において、上記マトリックス相の少なくとも一部は、反応焼結法によって形成されるという構成を採用する。

【0021】

複合材料の製造方法に係る第6の手段として、上記第1～第5いずれかの手段において、上記主要構成繊維の束と上記補助繊維の束とを合わせて合糸した後、上記繊維織物を形成するという構成を採用する。

【0022】

複合材料の製造方法に係る第7の手段として、上記第1～第5いずれかの手段において、上記主要構成繊維と上記補助繊維とを繊維同士で分散・混合させて合糸した後、上記繊維織物を形成するという構成を採用する。

【0023】

複合材料の製造方法に係る第8の手段として、上記第1～第5いずれかの手段において、上記主要構成繊維の束と上記補助繊維の束とを所定の割合になるように配置し、上記繊維織物を形成するという構成を採用する。

【0024】

複合材料の製造方法に係る第9の手段として、上記第1～第8いずれかの手段において、上記主要構成繊維の束と上記補助繊維の束とを所定の太さになるように分糸し、上記繊維織物を形成するという構成を採用する。

【発明の効果】

【0025】

本発明に係る複合材料及びその製造方法によれば、主要構成繊維が高温雰囲気中に晒された場合における特性を補完する補助繊維が繊維織物に含まれているため、複合材料の高温雰囲気における特性を補完しかつマトリックス相の破壊を防止することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、図面を参照して、本発明に係る複合材料及びその製造方法の一実施形態について説明する。なお、以下の図面においては、各部材を認識可能な大きさとするために、各部材の縮尺を適宜変更している。

【0027】

図1は、本実施形態に係るセラミックス基複合材料1（複合材料）の一部を拡大した概略構成図である。この図において、符号2は繊維織物、3はマトリックス相である。

【0028】

繊維織物2は、炭化珪素繊維21（主要構成繊維）、炭素繊維22（補助繊維）とを合わせて織り込まれることによって形成されており、3次的に織り込まれている。この炭素繊維22は、炭化珪素繊維21が高温雰囲気中に晒された場合における強度低下（特性）を補完する補助繊維であり、繊維織物2とマトリックス相3との熱伸び差に起因してマトリックス相3にかかる残留応力あるいは使用時の応力がマトリックス相3の被破壊応力以下となるような割合で繊維織物2に織り込まれている。なお、ここで言う被破壊応力とは、マトリックス相3が破壊されずに耐えられる残留応力あるいは使用時の応力の閾値を示すものであり、この被破壊応力以上の応力がかかった場合には、マトリックス相3に亀裂等の破損が生じる。

【0029】

なお、ここで言う残留応力とは、セラミックス基複合材料1がマトリックス相形成時の高温雰囲気中から低温雰囲気中に移動された際に、マトリックス相3にかかる応力であり、マトリックス相3全体に均一にかかる応力である。また、使用時の応力とは、セラミッ



クス基複合材料 1 が使用環境に置かれた際に、セラミックス基複合材料 1 内部の温度分布が生じること等に起因してマトリックス相 3 にかかる応力であり、マトリックス相 3 の各部においてその強さの異なる応力である。なお、一般的に、使用時のマトリックス相 3 の応力は、残留応力よりも小さい。このため、炭素繊維 22 は、繊維織物 2 とマトリックス相 3 との熱伸び差に起因してマトリックス相 3 にかかる残留応力がマトリックス相 3 の被破壊応力以下となるような割合で繊維織物 2 に織り込まれていることが好ましい。

#### 【0030】

マトリックス相 3 は、繊維織物 2 に対して付着形成されており、炭化珪素によって形成されている。なお、このマトリックス相 3 は、繊維織物 2 のまわりに緻密に形成される炭化珪素（以下、C V I マトリックスと称する）と、この緻密に形成される炭化珪素上に形成される細かい気孔を有した炭化珪素（以下、P I P マトリックスと称する）とから構成されている。

#### 【0031】

このように構成された本実施形態に係るセラミックス基複合材料 1 によれば、繊維織物 2 に炭素繊維 22 が含まれているため、セラミックス基複合材料 1 が高温雰囲気中に晒された場合であっても、セラミックス基複合材料 1 の強度低下を抑止することが可能となる。

また、この炭素繊維 22 は、マトリックス相 3 にかかる残留応力あるいは使用時の応力がマトリックス相 3 の被破壊応力以下となるような範囲で繊維織物 2 に含まれているため、セラミックス基複合材料 1 の成形時や使用時において、マトリックス相 3 には被破壊応力以下の応力のみがかかる。このため、繊維織物 2 とマトリックス相 3 との熱伸び差に起因するマトリックス相 3 の破壊を防止することが可能となる。

#### 【0032】

なお、本実施形態においては、本発明の主要構成繊維として炭化珪素によって形成された炭化珪素繊維を用いているが、これに限定されるものではなく、例えば、炭素、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、Y A G（イットリウムアルミニウムガーネット）及び耐熱金属のいずれかによって形成される主要構成繊維を用いても良い。

また、本実施形態においては、本発明の補助繊維として炭素によって形成された炭素繊維を用いているが、これに限定されるものではなく、例えば、主要構成繊維と異なる組成を有する、炭化珪素、炭素、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、Y A G 及び耐熱金属のいずれかによって形成される補助繊維を用いても良い。なお、補助繊維は、1 種類である必要はなく、複数種類の補助繊維を用いても良い。

また、本実施形態においては、本発明のマトリックス相として炭化珪素によって形成されたものを用いているが、これに限定されるものではなく、例えば、炭素、炭化ジルコニウム、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、Y A G 及び耐熱金属のいずれかによって形成されていても良い。なお、マトリックス相も 1 種類である必要はなく、複数種類のマトリックス相を用いても良い。

#### 【0033】

次に、図 2 及び図 3 の表を参照して本実施形態に係るセラミックス基複合材料 1 のシミュレーション結果を説明する。なお、図 2 に示す表において、炭素繊維比率は繊維織物 2 に対して炭素繊維 22 が含まれる割合を示し、体積割合はセラミックス基複合材料 1 に対して繊維織物 2 が含まれる割合を示し、強度 C V I は C V I マトリックスの強度を示し、強度 P I P は P I P マトリックスの強度を示し、体積割合 C V I はセラミックス基複合材料 1 に対して C V I マトリックスが含まれる割合を示し、体積割合 P I P はセラミックス基複合材料 1 に対して P I P マトリックスが含まれる割合を示し、C V I 残留応力はセラミックス基複合材料 1 を 1000℃から室温にした場合に C V I マトリックスにかかる残留応力を示し、P I P 残留応力はセラミックス基複合材料 1 を 1000℃から室温にした場合に P I P マトリックスにかかる残留応力を示している。また、このシミュレーションにおいては、炭化珪素繊維 21 として宇部興産製のチラノ（登録商標）Z M I 繊維を用い、炭素繊維 22 として東レ製の T-300 を用いた。

#### 【0034】

この図2に示すように、炭素繊維比率によらず、繊維織物2の体積割合は0.4である。また、強度CVI（すなわちCVIマトリックスの被破壊残留応力）は0.8 GPaであり、強度PIP（すなわちPIPマトリックスの被破壊残留応力）は0.2 GPaである。また、体積割合CVI及び体積割合PIPは、炭素繊維比率によらず0.22である。

#### 【0035】

そして、図2に示すように、炭素繊維比率が0.1から1まで高くなるにつれ、CVI残留応力が0.09 GPaから0.89 GPaまで変化し、PIP残留応力が0.01 GPaから0.07 GPaまで変化する。なお、ここで、CVI残留応力がPIP残留応力よりも高いのは、CVIマトリックスがPIPマトリックスよりも緻密でありマトリックスとしての弾性率が高いためである。

#### 【0036】

ここで、炭素繊維比率が0.9の場合と1.0の場合（繊維織物が炭素繊維のみで形成されている場合）には、CVI残留応力が強度CVIである0.8 GPaを超えている。したがって、炭素繊維比率が0.9の場合と1.0の場合には、残留応力によってマトリックス相3が破壊されることが分かった。すなわち、図2からは、炭素繊維比率が0.9未満である場合には、マトリックス相3が破壊されないことが分かる。したがって、主要構成繊維が炭化珪素によって形成され、補助繊維が炭素によって形成され、マトリックス相が炭化珪素によって形成されている場合に、補助繊維の主要構成繊維に対する混合割合は、90%未満であることが好ましいことが分かる。

#### 【0037】

図3は、炭素繊維比率の変化に対して、セラミックス基複合材料1の強度がどのように変化するかを示した図であり、横軸が炭素繊維比率、縦軸がセラミックス基複合材料1の強度を示している。なお、図3(a)は、室温におけるセラミックス基複合材料1の強度を示した図であり、図3(b)は、1600℃におけるセラミックス基複合材料1の強度を示した図である。

#### 【0038】

この図3(a)に示すように、室温では、セラミックス基複合材料1の強度は、炭素繊維比率に対してほとんど変化がなく、約250 MPaである。これは、炭化珪素繊維21であるZMIと炭素繊維22であるT-300が室温においてほぼ同じ強度を有しているためである。したがって、例えば、T-300よりも強度の高い繊維（例えば、T-1000）を炭素繊維22として用いた場合には、炭素繊維比率が高くなるにつれセラミックス基複合材料1の強度も高くなる。

#### 【0039】

これに対して、図3(b)に示すように、1600℃においては、セラミックス基複合材料1の強度は、炭素繊維比率が高くなるにつれて高くなる。これは、高温雰囲気においても強度の低下の少ない炭素繊維22を繊維織物2が多く含んでおり、高温雰囲気におけるセラミックス基複合材料1の強度低下が抑制されるためである。

#### 【0040】

そして、これら図2及び図3から、本実施形態においては、高温雰囲気におけるセラミックス基複合材料の強度低下を抑止しかつマトリックス相の破壊を防止するために、繊維織物2に対する炭素繊維比率を0.7程度とすることが好ましいことが分かる。

#### 【0041】

図4は、上述のシミュレーションを裏付けるための実験データであり、(a)が実測値であり、(b)が(a)の実測値をグラフ化したものである。なお、図4では、比較参考のため、繊維織物が炭素のみで形成されたセラミックス基複合材料(T-300/SiC)の強度も示してある。また、この図4で示される「ZMI+(T-300)/SiC」が本実施形態に係るセラミックス基複合材料であり、「ZMI/SiC」が繊維織物を炭化珪素のみで形成されたセラミックス基複合材料である。

この図に示すように、「ZMI/SiC」は、室温(23℃)から高温雰囲気(160

0℃)とされることによって、その強度が250MPaから100MPaに低下しているのに対して、炭素繊維割合が0.5の「ZMI+(T-300)/SiC」は、同様の条件で、その強度が260MPaから186MPaに変化している。また、同様の条件で、「T-300/SiC」は、その強度が252MPaから235MPaに変化している。

したがって、以上の実験データにより、上述のシミュレーションのように、本実施形態に係るセラミックス基複合材料は、高温雰囲気における強度低下が抑止されていることが確認できた。

#### 【0042】

また、図5に示す写真は、セラミックス基複合材料を高温雰囲気から室温に戻した際のマトリックス相の拡大写真であり、(a)が「T-300/SiC」のマトリックス相の拡大写真、(b)が本実施形態に係るセラミックス基複合材料(ZMI+(T-300)/SiC)のマトリックス相の拡大写真である。この図に示すように、「T-300/SiC」のマトリックス相には、マトリックスクラックが確認できるのに対し、本実施形態に係るセラミックス基複合材料のマトリックス相には、マトリックスクラックが確認できない。このことから、本実施形態に係るセラミックス基複合材料は、マトリックス相の破壊を防止できることが確認された。

#### 【0043】

次に、図6のフローチャートを参照して、本実施形態に係るセラミックス基複合材料1の製造方法について説明する。

#### 【0044】

この図6に示すように、本実施形態に係るセラミックス基複合材料1の製造方法は、繊維製造1、織り2、デサイズ3、C-CVI4、SiC-CVI5、治具分離6、SiC-CVI7、密度測定8、PIP9、密度測定10、機械加工11、SiC-CVI12、検査13の各工程の一部として用いられる。なお、治具分離6、SiC-CVI7、その他を省略することもできる。

#### 【0045】

繊維製造工程1と織り工程2では、炭化珪素繊維21及び炭素繊維22を所定の割合で所定形状に成形することによって繊維織物2を形成する。なお、具体的には、例えば、炭化珪素繊維21が300本束ねられた繊維束と、炭素繊維22が700本束ねられた繊維束とを合わせて合糸した後、繊維織物2を形成しても良いし、炭化珪素繊維21が300本、炭素繊維22が700本の割合で繊維同士を分散・混合させて合糸した後、繊維織物2を形成しても良い。織り工程2で成形する形状は、例えば、適用するロケットエンジンの噴射ノズル等に適した立体形状であるのがよい。なお、上述のように合糸されたものを分糸し、所定の太さとする工程をさらに行っても良い。

#### 【0046】

また、デサイズ工程3では、繊維織物2上に被覆された余分なポリマーを除去する。機械加工工程11は、CVI(Chemical Vapor Infiltration)処理とPIP(Polymer Infiltration and Pyrolysis)処理とを組み合わせたハイブリッド処理で完成したセラミックス基複合材料1を機械加工や表面研削して、所望の部品を製造する工程である。この工程では、例えばダイヤモンド砥石を用いて所定の形状に加工する。

#### 【0047】

本実施形態の主要な工程は、上述したハイブリッド処理、すなわち、成形した繊維織物の表面に減圧雰囲気中で炭化珪素マトリックス相を形成するCVI処理と、形成したマトリックス相の隙間に有機珪素ポリマーを基材として含浸し焼成するPIP処理とからなる。

#### 【0048】

CVI処理は、C-CVI工程4と3回のSiC-CVI工程5、7及び12とからなる。C-CVI工程4は、成形された繊維織物2にカーボン(好ましくはグラファイトカーボン)またはBN等をコーティングする工程である。コーティングの厚さは、0.1~1.0μm程度であるのがよい。なお、このC-CVI工程4においては、炭化珪素繊維21にのみカーボンまたはBN等のコーティングを行っても良い。このコーティング相は

、特開昭63-12671号公報に開示されるように、マトリックス相3と炭化珪素繊維21とを分離し炭化珪素繊維21の靱性を強化する役割を果たす。

【0049】

SiC-CVI工程5, 7, 12は、いわゆるCVI法（気相含浸法）で処理する工程であり、炉内に専用治具で固定された繊維織物2を加熱し、減圧雰囲気にて例えばメチルトリクロロシランを流入させて上述のCVIマトリックスを合成させる。なお、2回のうち、最初の工程5及び7は、必要に応じて繰り返し、CVI処理で合成されるマトリックスの体積比率を約5%以上かつ約80%以下にする。最後の工程12は、PIP処理で形成されたPIPマトリックスの表面に緻密なマトリックスを形成する工程である。なお、工程12は不可欠ではなく、場合により省略してもよい。

【0050】

PIP処理9は、いわゆるPIP法（液相含浸法）で処理する工程であり、CVI処理で形成したマトリックス相の隙間に有機珪素ポリマーを基材として含浸する含浸工程とその後の焼成工程とからなる。含浸工程と焼成工程は、必要に応じて繰り返して行う。含浸工程に使用する有機珪素ポリマーは、ポリカルボシラン溶液、ポリビニルシラン、ポリメタロカルボシラン等、あるいはこれらと炭化珪素粉末との混合物であるのがよい。これらの有機珪素ポリマーを用いて含浸し焼成するPIP処理により、PIPマトリックスを短時間に形成することができる。

【0051】

また、このPIP処理における含浸は、浸漬、減圧含浸、加圧含浸のいずれか、あるいはこれらの組み合わせによるのがよい。浸漬では、大量の有機珪素ポリマーを短時間に含浸させることができる。また減圧含浸では微細な隙間に有機珪素ポリマーを含浸させることができる。さらに加圧含浸では、使用時の圧力方向に加圧して含浸することにより、気密性を高めることができる。

【0052】

このような、CVI処理及びPIP処理等を経て、繊維織物2にマトリックス相3が付着形成され、本実施形態に係るセラミックス基複合材料1が製造される。

【0053】

なお、密度測定工程8, 10においては、各々の直前の工程によって形成されたマトリックス相3の密度が所望の密度となっているかを計測するための工程であり、検査工程13は、完成したセラミックス基複合材料1が所望の性能を有しているかを検査する工程である。

【0054】

以上、添付図面を参照しながら本発明に係る複合材料及びその製造方法の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されないことは言うまでもない。上述した実施形態において示した各構成部材の諸形状や組み合わせ等は一例であって、本発明の主旨から逸脱しない範囲において設計要求等に基づき種々変更可能である。

【0055】

例えば、上記実施形態においては、主要構成繊維が高温雰囲気に晒された場合における特性として、強度に着目した。しかしながら、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、主要構成繊維が高温雰囲気に晒された場合における特性として、熱伝導率あるいはヤング率に着目しても良い。この場合は、各特性を補完するような補助繊維が選択されることとなるが、いずれの特性に着目した場合であっても、マトリックス相の破壊を防止することが可能となる。

【0056】

また、上記実施形態においては、セラミックス基複合材料1に対する補助繊維の密度分布が一定であるものとして説明した。しかしながら、本発明はこれに限定されるものではなく、セラミックス基複合材料1に対する補助繊維の密度分布に偏りを持たせても良い。例えば、セラミックス基複合材料をロケットエンジンの噴射ノズル等に用いる場合には、噴射ノズルの壁面に合わせ、セラミックス基複合材料が形状設定される。この場合には、

セラミックス基複合材料の内壁面側（噴射ノズルの中心側）がより高温雰囲気に晒され、セラミックス基複合材料の外壁面側が内壁面側より低温雰囲気に晒されることとなる。したがって、補助繊維の繊維織物に対する密度分布が外壁面側から内壁面側、すなわち板厚方向に徐々に高くなるように変化させることが好ましい。

【0057】

また、上記実施形態において、炭化珪素からなるマトリックス相 3 を C V I 法及び P I P 法によって形成した。しかしながら、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、マトリックス相をスラリー法や反応焼結法によって形成しても良い。なお、スラリー法とは、粉末を溶媒にに入れることによってスラリーを生成し、そのスラリーを焼結させることによって、マトリックス相を形成する方法であり、反応焼結法とは、複数粉末もしくは粉末と熔融金属とを高温で反応させることによってマトリックス相を形成する方法である。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図 1】 本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料 1 の一部拡大した概略構成図である。

【図 2】 本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料 1 のシミュレーション結果を説明するための図である。

【図 3】 本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料 1 のシミュレーション結果を説明するための図である。

【図 4】 本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料 1 の実験データを説明するための図である。

【図 5】 本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料 1 の実験結果を説明するための図である。

【図 6】 本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料 1 の製造方法を説明するためのフローチャートである。

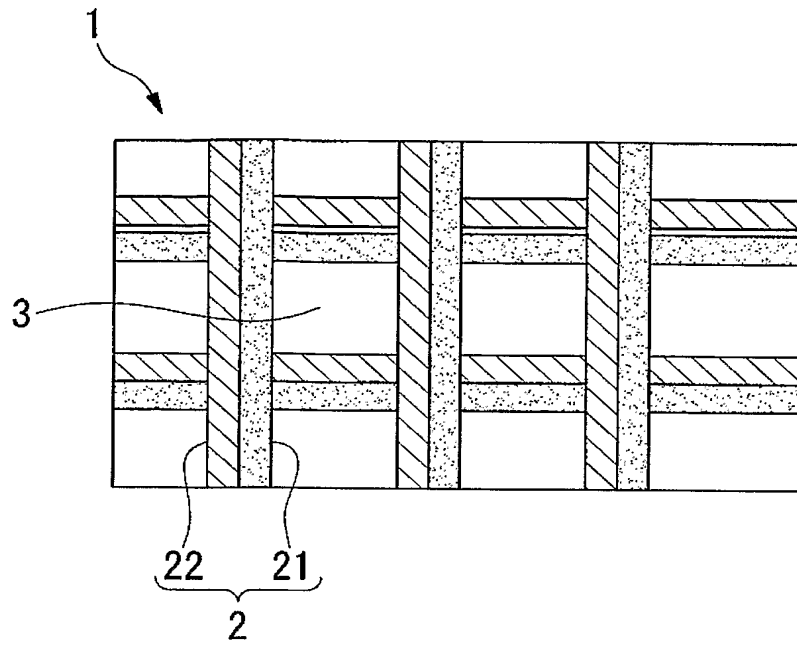
【符号の説明】

【0059】

- 1 ……セラミックス基複合材料（複合材料）
- 2 ……繊維織物
- 2 1 ……炭化珪素繊維（主要構成繊維）
- 2 2 ……炭素繊維（補助繊維）
- 3 ……マトリックス相

【書類名】 図面

【図 1】

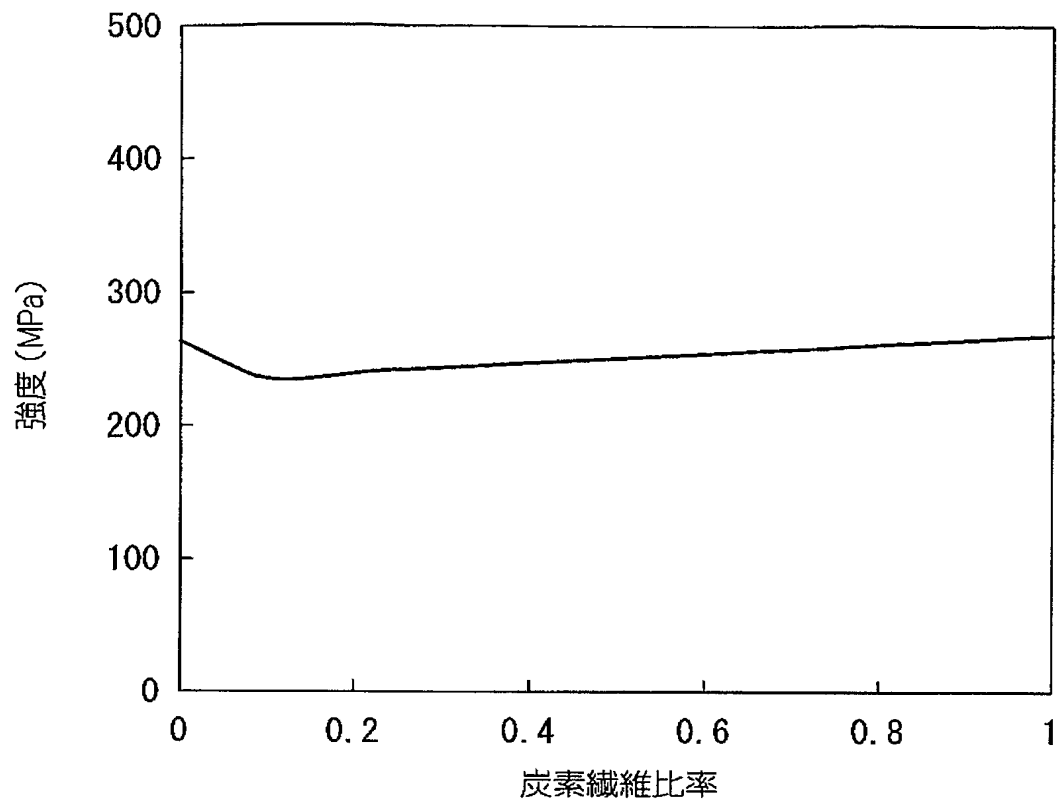


【図 2】

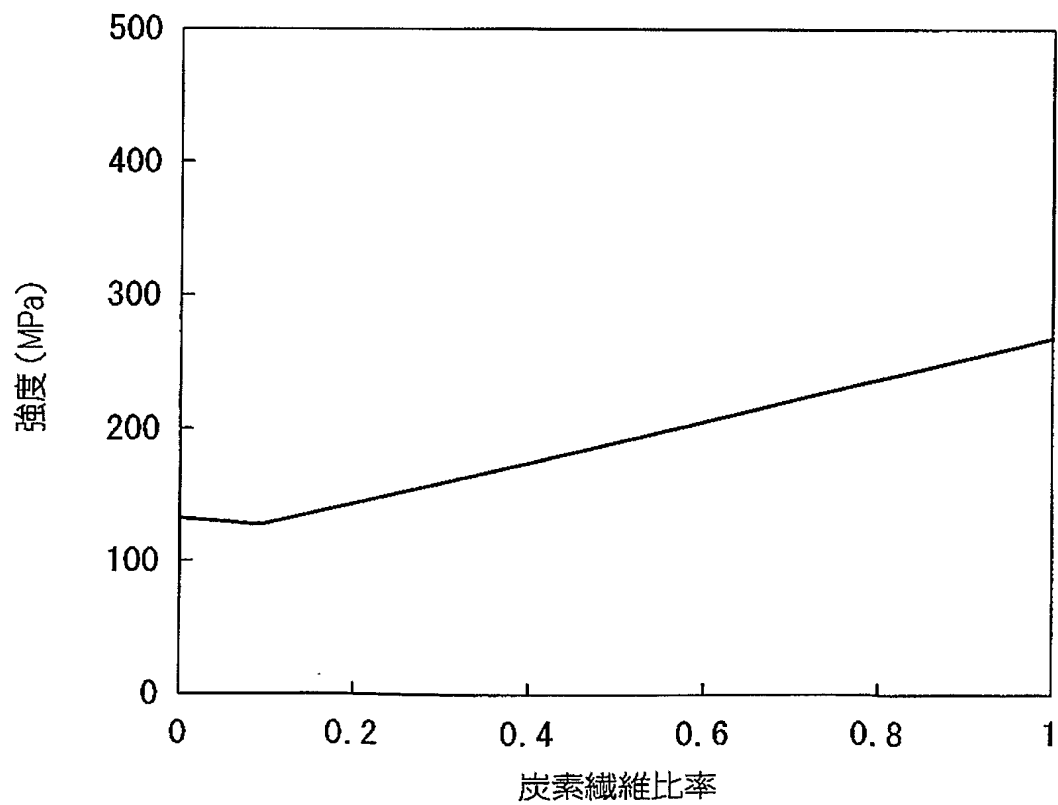
炭素繊維割合	強度 CVI (GPa)	強度 PIP (GPa)	体積割合 CVI	体積割合 PIP	CVI 残留応力 (GPa)	PIP 残留応力 (GPa)
0.1	0.4	0.8	0.2	0.22	0.09	0.01
0.2	0.4	0.8	0.2	0.22	0.19	0.01
0.3	0.4	0.8	0.2	0.22	0.28	0.02
0.4	0.4	0.8	0.2	0.22	0.37	0.03
0.5	0.4	0.8	0.2	0.22	0.46	0.03
0.6	0.4	0.8	0.2	0.22	0.55	0.04
0.7	0.4	0.8	0.2	0.22	0.63	0.05
0.8	0.4	0.8	0.2	0.22	0.72	0.05
0.9	0.4	0.8	0.2	0.22	0.80	0.06
1	0.4	0.8	0.2	0.22	0.89	0.07

【図 3】

(a)



(b)



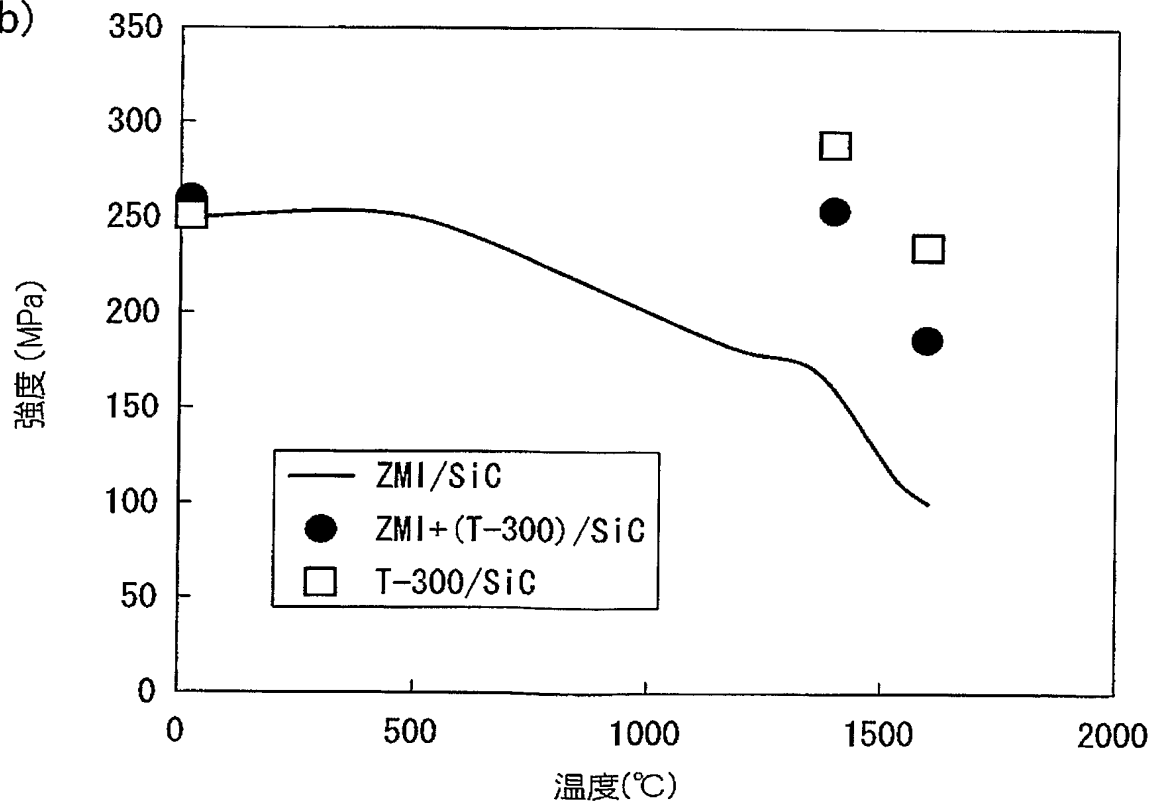


【図 4】

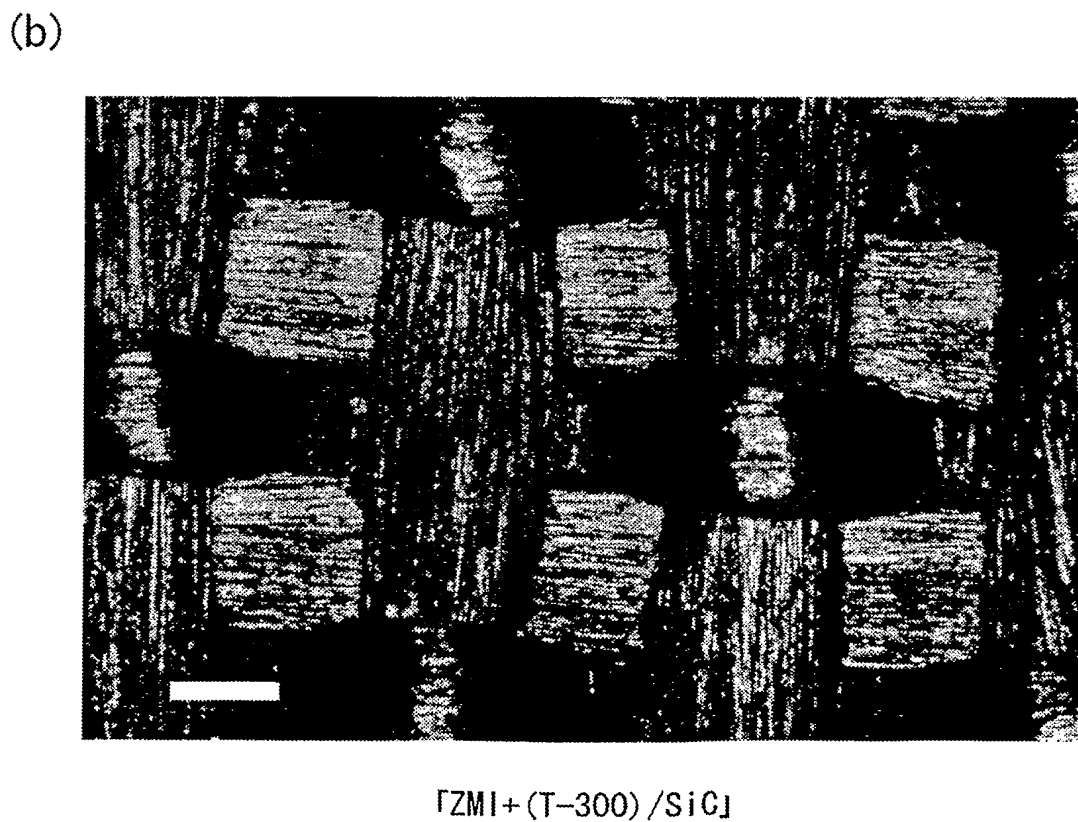
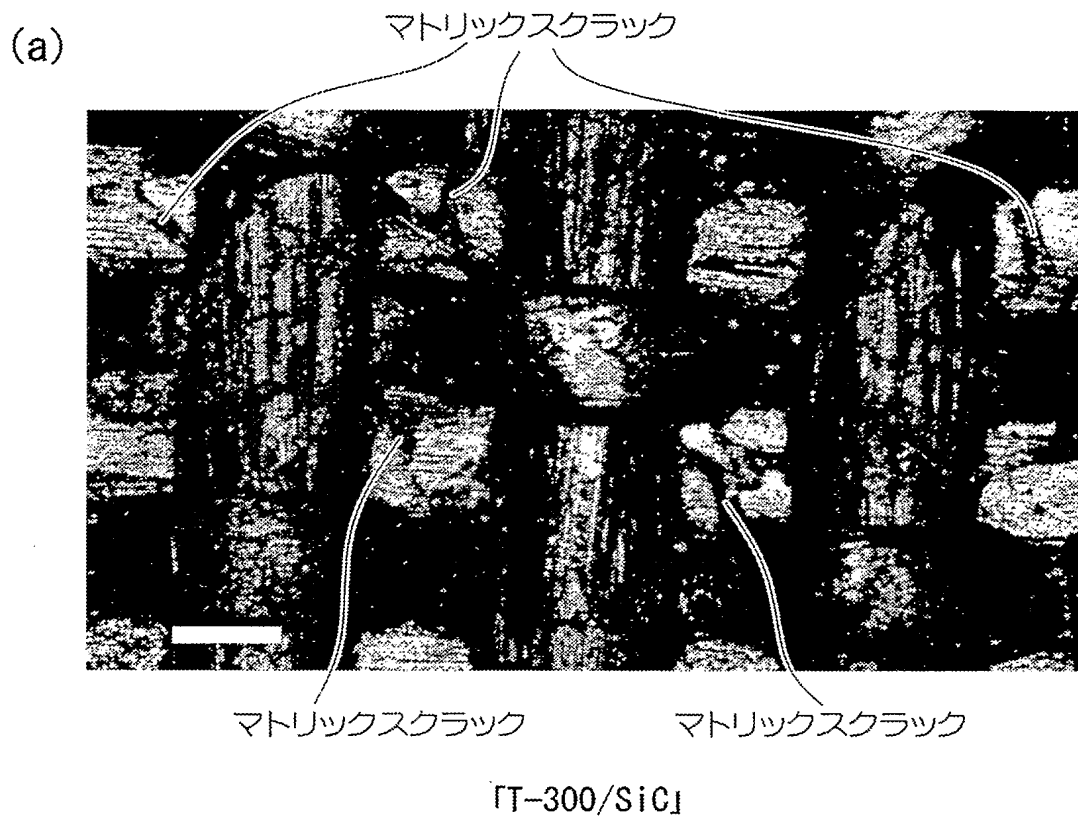
(a)

温度	ZMI/SiC	ZMI+(T-300)/SiC	T-300/SiC
23	250	260	252
500	250		
1000	200		
1200	180		
1371	168		
1400		254	288
1537	112.5		
1600	100	186	235

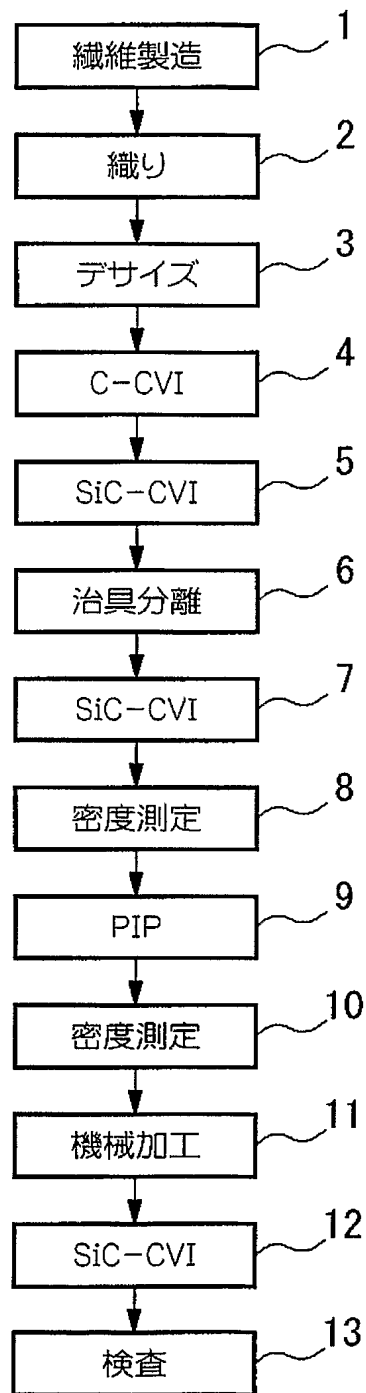
(b)



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温雰囲気における特性を補完しかつマトリックス相の破壊を防止する。

【解決手段】 所定の繊維からなる繊維織物 2 と、該繊維織物 2 に対して付着形成されるマトリックス相 3 とを備える複合材料であって、上記繊維織物 2 は、主要構成繊維 2 1 と、当該主要構成繊維 2 1 が高温雰囲気に晒された場合における特性を補完する補助繊維 2 2 とを含む。

【選択図】

図 1

特願 2 0 0 4 - 0 0 2 9 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 0 9 9 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名 石川島播磨重工業株式会社